

10/508888

/JP03/03398

Rec'd PCT/PTO 23 SEP 2004

17.04.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月25日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-082711

[ST.10/C]:

[JP2002-082711]

出 願 人  
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

REC'D 13 JUN 2003

WPO

PCT

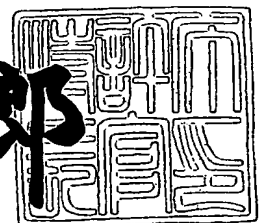
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038796

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4736

【提出日】 平成14年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D03D 15/00  
D03D 15/12  
D02G 3/04

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 三青荘

    【氏名】 足立 優之

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市西畑 1-16-3

    【氏名】 松本 隆治

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市長田区林山町 1-67-507

    【氏名】 田村 正信

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高難燃性交織織物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル30～70重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70重量%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10重量%を含む単量体混合物を重合させたアクリル系共重合体100重量部に、アンチモン化合物25～50重量部を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維（a-1）と他の繊維（a-2）を複合して得られ、かつ、300mg/メートル番手17番手の荷重下、100℃～500℃の温度範囲での伸長率が5%未満である複合系（A）30～70重量%と、セルロース系繊維系（B）70～30重量%とを用いて交織してなる難燃性交織織物。

【請求項2】 セルロース系繊維系（B）が、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュブラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる請求項1記載の難燃性交織織物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性交織織物に関する。さらに詳しくはアンチモン化合物を含有させた含ハロゲン難燃繊維を主成分とした複合系とセルロース系繊維とからなる、高度な難燃性を有する交織織物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、衣食住の安全性確保への要求が強まり、難燃素材の必要性が高まってきている。そのような状況のなか、汎用的な易燃性繊維と高度な難燃性を有する難燃性繊維を複合させて、易燃性繊維の特性を維持したまま、これに難燃性を付与する方法が多く提案されている。このような複合体としては、たとえば特許第2593985号公報や特許第2593986号公報に、含ハロゲン難燃繊維と天然繊維とを複合させる場合に、含ハロゲン難燃繊維に含有させる難燃剤として、アンチモン化合物を含有させる方法が提案されている。

## 【0003】

最近では、汎用的なセルロース系繊維を経糸に、アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維を緯糸に用いた交織織物が自然な風合い、吸湿性、耐熱性などのセルロース系繊維の特徴が活かせることから、カーテンや椅子張りなどのインテリア製品によく使用されている。なかでも、セルロース系繊維を経糸、アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維を緯糸に使用したジャカード、ドビー、朱子などの交織織物は、織物のオモテ側にセルロース系繊維が多く出て特徴的なものである。

## 【0004】

しかしこれら交織織物の場合、織物中にセルロース系繊維と含ハロゲン難燃繊維が偏って存在するため、非常に高度な難燃性を必要とするフランスのNF P 92-503 燃焼試験における最高の難燃性クラスM1に合格するのは、きわめて困難である。

## 【0005】

唯一、WO01/32968号公開に、さらにこれらの技術を応用し、セルロース系繊維を経糸に、含ハロゲン繊維にアンチモン化合物と錫酸亜鉛化合物を併用添加した含ハロゲン繊維を緯糸に使用した交織織物が、NF P 92-503 燃焼試験のM1クラスになる非常に難燃性の高い交織織物として提案されている。

## 【0006】

しかし、アンチモン化合物単独を含ハロゲン繊維に添加するのと比較して、錫酸亜鉛化合物のコストがアンチモン化合物よりも高いため、従来のファイバーよりもコスト高になり、交織織物のコストも高くなる問題があった。

## 【0007】

したがって、錫酸亜鉛化合物などを併用しなくても、アンチモン化合物のみを添加した含ハロゲン繊維とセルロースなどの汎用繊維とからなる交織織物の場合にも高難燃性を示し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のM1クラスに分類される交織織物の開発が待ち望まれていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物の場合にも高度な難燃性を有し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のクラスM1に分類される織物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、含ハロゲン難燃繊維としてのモダクリル難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物について検討を重ねた。その結果、アンチモン化合物を含有させたモダクリル繊維を主成分とし、他の繊維と複合させた複合糸が、ある特定の熱挙動を示す場合に、それを経糸あるいは緯糸として使用すると、ジャカード、ドビーや朱子組織などの交織織物においても高い難燃性を発現させ得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明はアクリロニトリル30～70重量%（以下、%という）、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10%よりなるアクリル系共重合体100重量部（以下、部という）に、アンチモン化合物25～50部を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維（a-1）と他の繊維（a-2）を複合して得られ、かつ、300mg/メートル番手17番手の荷重下、100℃～500℃の温度範囲での伸長率が5%未満である複合糸（A）30～70重量%と、セルロース系繊維糸（B）70～30重量%とを用いて交織してなる難燃性交織織物（請求項1）、好ましくは、上記セルロース系繊維糸（B）が、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュブラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種である上記難燃性交織織物（請求項2）に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、アクリロニトリル30～70%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10%を含む単量体混

合物を重合させたアクリル系共重合体 100 部に、アンチモン化合物 25～50 部含有を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維 (a-1) を主成分として他の繊維 (a-2) を複合して得られる複合糸であって、さらに、300mg/メートル番手 17 番手の荷重下、100℃～500℃の温度範囲での伸長率が 5%未満である複合糸 (A) 30～70 重量%と、セルロース系繊維系 (B) 70～30 重量%とを複合してなる難燃性交織織物に関し、前記難燃性交織織物において、好ましくはセルロース系繊維系 (B) が木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の繊維である。

## 【0012】

本発明に於いて、含ハロゲン難燃繊維を主成分とする繊維 (a-1) (以下、繊維 (a-1) ともいう) は、本発明の交織織物に難燃性を付与するために用いられる繊維である。該繊維 (a-1) は、アクリロニトリル 30～70%、ハロゲン含有ビニル系単量体 30～70%、ならびにこれらアクリロニトリルおよびハロゲン含有ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体 (以下、共重合可能なビニル系単量体という) 0～10%を含む単量体混合物を重合させたアクリル系共重合体に、アンチモン化合物を含有させた組成物からなる。

## 【0013】

前記アクリル系共重合体を得る際に用いられる単量体混合物中、アクリロニトリルの割合は、30%以上、好ましくは 40%以上 (下限値)、また 70%以下、好ましくは 60%以下である (上限値)。さらに該単量体混合物中、共重合可能なビニル系単量体の割合は、好ましくは 1%以上であり (下限値)、また 10%以下、好ましくは 5%以下である (上限値)。勿論のこと、アクリロニトリル、ハロゲン含有ビニル系単量体および共重合可能なビニル系単量体が合計 100%となるように調整される。

## 【0014】

単量体混合物中、アクリロニトリルの割合が前記下限値未満またはハロゲン含有ビニル系単量体の割合が前記上限値をこえる場合、耐熱性が充分でなく、アクリロニトリル単位の割合が前記上限値をこえるまたはハロゲン含有ビニル系単量

体の割合が前記下限値未満の場合、難燃性が充分でなくなる。また、単量体混合物中、共重合可能なビニル系単量体の割合が前記上限値をこえる場合、含ハロゲン難燃繊維の特徴である難燃性と風合いが充分生かせなくなる。

## 【0015】

前記ハロゲン含有ビニル系単量体としては、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子または臭素原子を含有するビニル系単量体であれば、いずれも用いることができる。前記ハロゲン含有ビニル系単量体の具体例としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどがあげられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0016】

前記共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばアクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸塩（ビニルスルホン酸ナトリウムなど）、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸塩（スチレンスルホン酸ナトリウムなど）などがあげられる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0017】

前記アクリロニトリル、ハロゲン含有単量体およびこれらと共重合可能な単量体を含む単量体混合物を重合させてアクリル系共重合体を得る方法としては、通常のビニル重合法、たとえばスラリー重合法、乳化重合法、溶液重合法などのいずれの方法を採用してもよく、とくに限定されるものではない。

## 【0018】

前記アンチモン化合物の好ましい具体例としては、たとえば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸、オキシ塩化アンチモンなどの無機アンチモン化合物があげられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0019】

前記アンチモン化合物の含有量は、前記アクリル系共重合体100部に対して

25部以上、好ましくは30部以上であり（下限値）、また50部以下、好ましくは45部以下である（上限値）。アンチモン化合物の含有量が前記下限値未満である場合、複合した難燃性交織織物の難燃性を充分確保することができない。

#### 【0020】

また、逆にアンチモン化合物が前記上限値をこえる場合、含ハロゲン難燃繊維の強度、伸度などの物性が低下したり、製造時のノズル詰まりなどの問題が生じる。

#### 【0021】

前記アクリル系共重合体に難燃剤を含有させて組成物（含ハロゲン難燃繊維）を得る方法としては、該アクリル系共重合体を溶解し得る溶媒に共重合体を溶解させ、得られた溶液に難燃剤を混合分散して繊維を製造する方法のほか、難燃剤を含んだバインダー水溶液に前記アクリル系共重合体から得た繊維を浸漬させ、絞り、乾燥、熱処理を行なうなど、後加工により難燃剤を含有させる方法などがあげられる。含ハロゲン難燃繊維を得る方法はこれらに限定されるものではなく、その他の公知の方法を用いることもできる。

#### 【0022】

本発明に用いられる繊維（a-1）と他の繊維（a-2）とを複合してなる複合系（A）とは、300mg／メートル番手17番手の荷重下、100℃～500℃の温度範囲での伸長率が5%未満である複合系であれば、特に繊維（a-1）に複合する他の繊維（a-2）に制限はない。

#### 【0023】

具体的には、他の繊維（a-2）として、木綿、レーヨン、アラミド繊維、ナイロン繊維などが、上記熱挙動を満たすという点で好ましい。特に織物の自然な風合いを十分に付与することができる点からは木綿やレーヨンが好ましい。

#### 【0024】

複合系（A）中の繊維（a-1）の割合は、60～95部、さらには70～80部、他の繊維（a-2）が40～5部、さらには30～20部の割合で合計100部となるように複合するのが好ましい。繊維（a-1）が60部より少ない場合は、織物中の難燃性を付与する含ハロゲン繊維の含有量が低くなり、難燃性



が低下する。繊維（a-1）が95部より多い場合は、複合糸（A）が燃焼試験時に熔融し、燃焼試験時に織物の穴あきが起こりやすくなり、難燃性が低下する。

【0025】

また、複合する方法にも特に制限はなく、混綿、撚糸などの含まれ方などがあげられる。

【0026】

本発明の難燃性交織織物は、前記複合糸（A）と、耐熱性、および自然な風合いを付与するためのセルロース系繊維糸（B）（以下、繊維（B）ともいう）とを交織することにより製造される。

【0027】

前記繊維（B）としては、とくに限定がないが、木綿、麻、レーヨン、ポリノジック、キュプラ、アセテートおよびトリアセテートよりなる群から選ばれた少なくとも1種の繊維が、自然な風合いを十分に付与することができる点から好ましい。これらのなかでも、耐洗濯性、染色性、低コストなどの数々の長所を有する点から、木綿がことに好ましい。

【0028】

本発明の難燃性交織織物は、複合糸（A）と、セルロース繊維糸（B）とを、それぞれ、どちらかを経糸、もう片方を緯糸に用いて交織してなるものである。

【0029】

なお難燃性交織織物中の複合糸（A）の割合は、30重量%以上、好ましくは40重量%以上であり（下限値）、また70重量%以下、好ましくは60重量%以下である（上限値）。一方、難燃性交織織物中のセルロース繊維糸（B）の割合は、30重量%以上、好ましくは40重量%以上であり（下限値）、また70重量%以下、好ましくは60重量%以下である（上限値）。

【0030】

勿論のこと、複合糸（A）とセルロース繊維糸（B）とが合計100重量%となるように調整される。

【0031】

難燃性交織織物中、複合糸（A）の割合が前記下限値未満である場合には、充分な難燃性を得ることができず、逆に前記上限値を越える場合には、セルロース繊維系（B）の特徴を充分に発現させることができない。

【0032】

本発明の難燃繊維交織織物がNF P 92-503 燃焼試験においてM1クラスの高難燃性を示す理由は定かではないが、たとえば以下の理由が考えられる。

（1）燃焼試験のヒータ加熱時に、100℃～500℃の温度下で伸長しにくい複合糸（B）を使用することにより、織物の熱に対する収縮挙動が抑制、ヒータ接炎時の炭化が促進され、難燃性がアップする。

（2）特に綿やレーヨンやアラミド繊維など含ハロゲン繊維より熱分解温度の高い繊維を混合することで、ヒータ接炎時の、発熱量が抑制される。

【0033】

【実施例】

（難燃性試験）

交織織物の難燃性は、フランスのNF P 92-503に基づいて評価した。フランスのNF P 92-503 燃焼試験方法を簡単に説明すると、試験織物を水平方向に対して30°に傾け、500Wの電熱ヒータを織物に近づけ、ヒータ加熱開始20秒後、45秒後、75秒後、105秒後、135秒後、165秒後の各々のタイミングでバーナーを5秒間接炎する。そのときの残炎秒数と炭化長で難燃性を判定する。電熱ヒータで加熱しながら、バーナー接炎を行なう非常に厳しい燃焼試験である。

【0034】

交織織物の燃焼は、経オモテ、経ウラ、緯オモテ、緯ウラの4方向について実施し、判定は、下記NF P 92-507基準に基づいて行なった。

【0035】

M1：4方向全ての残炎秒数が5秒以下の場合

M2：4方向の試験で残炎秒数が1枚でも5秒をこえ、かつ平均炭化長が35cm以下の場合

M3 : 4 方向の試験で残炎秒数が 1 枚でも 5 秒をこえ、かつ平均炭化長が 60 cm 以下の場合

製造例 1 (含ハロゲン難燃繊維と木綿との複合糸の製造)

アクリロニトリル 52 重量部、塩化ビニリデン 46.8 重量部、スチレンスルホン酸ナトリウム 1.2 重量部を共重合させて得られた共重合体を、アセトンに溶解させて 30 重量% 溶液とした。この共重合体 100 重量部に対して、三酸化アンチモン 50 部を加えて紡糸原液を調製した。得られた紡糸原液を孔径 0.07 mm、孔数 33000 個のノズルを用いて、25℃ の 38 重量% のアセトン水溶液中に押し出し、水洗後、120℃ で 8 分間乾燥させた。こののち、150℃ で 3 倍に延伸し、175℃ で 30 秒間熱処理を行ない、繊度 3 d t e x の含ハロゲン難燃繊維を得た。得られた含ハロゲン難燃繊維に紡績用仕上げ油剤（竹本油脂（株）製）を給油し、クリンプを付け、長さ 38 mm にカットした。ついで、カットした含ハロゲン難燃繊維 80 部と木綿 20 部とで計 100 部になるように練状で混合し、メートル番手 17 番手の紡績糸を製造した。

【0036】

製造例 2 (含ハロゲン難燃繊維と木綿との複合糸の製造)

含ハロゲン繊維 70 部に対して、木綿 30 部を混合する以外は、製造例 1 と同様にして複合糸を製造し、メートル番手 17 番手の紡績糸を得た。

【0037】

製造例 3 (含ハロゲン難燃繊維とセルロース系繊維との複合糸の製造)

含ハロゲン繊維 60 部に対して、木綿 40 部を混合する以外は、製造例 1 と同様にして複合糸を製造し、メートル番手 17 番手の紡績糸を得た。

【0038】

製造例 4 (含ハロゲン難燃繊維とレーヨンとの複合糸の製造)

含ハロゲン繊維 80 部に対して、レーヨン 20 部を混合する以外は、製造例 1 と同様にして複合糸を製造し、メートル番手 17 番手の紡績糸を得た。

【0039】

製造例 5 (含ハロゲン難燃繊維とレーヨン繊維との複合糸の製造)

含ハロゲン繊維 70 部に対して、レーヨン 30 部を混合する以外は、製造例 1 と

同様にして複合糸を製造し、メートル番手17番手の紡績糸を得た。

【0040】

製造例6（含ハロゲン難燃繊維とレーヨン繊維との複合糸の製造）

含ハロゲン繊維60部に対して、レーヨン40部を混合する以外は、製造例1と同様にして複合糸を製造し、メートル番手17番手の紡績糸を得た。

【0041】

比較製造例1（含ハロゲン難燃繊維の製造）

製造例1と同様にして含ハロゲン難燃繊維を製造し、セルロース系繊維を混合せずに、メートル番手17番手の紡績糸を得た。

【0042】

実施例1～6および比較例1（交織織物の製造）

経糸にメートル番手51番手の木綿の紡績糸を1.55本/2.54cm（1インチ）用い、緯糸として前記の製造例1～6、比較製造例1で製造した複合紡績糸を42本/2.54cm（1インチ）打ち込み、5枚朱子組織の交織織物を製造した。得られた交織織物の難燃性を評価した。結果を表1に示す。

【0043】

また、複合糸の100℃～500℃の温度下での伸長率については、セイコー電子株式会社製のSSC150装置を使用し、300mg/メートル番手17番手の一定荷重下で、100℃から100℃/minで昇温させたとき、元のサンプル長に対しての、サンプル長を測定して、100℃～500℃での最大の伸長率を表2に示した。

【0044】

【表 1】

	複合系 (A)				交織織物の (A) / (B) の混用率	難 燃 性
	含ハロゲン 繊維 (a-1) 添加Sb 重量部	他繊維 (a-2)	混用率 (a-1) / (a-2)	伸長率 (%)		
実施例 1	50	木綿	80 / 20	0	45 / 55	M1
実施例 2	50	木綿	70 / 30	0	45 / 55	M1
実施例 3	50	木綿	60 / 40	0	45 / 55	M1
実施例 4	50	レーヨン	80 / 20	0	45 / 55	M1
実施例 5	50	レーヨン	70 / 30	0	45 / 55	M1
実施例 6	50	レーヨン	60 / 40	0	45 / 55	M1
比較例 1	50	—	100 / 0	35	45 / 55	M2

表 1 から明らかなように、難燃剤として三酸化アンチモンを含有する含ハロゲン繊維と木綿と使用した製造例 1、2、3 の複合系は、100℃～500℃での伸長率は 0 で、その複合系と木綿の紡績糸とを用いて製造した実施例 1、2、3 の交織織物の燃焼試験結果は M1 で高い難燃性を示していることがわかる。また、セルロース系繊維としてレーヨンを使用した実施例 4、5、6 同様に燃焼試験結果は M1 で高い難燃性を示していることがわかる。それに対して、比較製造例 1 で製造した含ハロゲン難燃繊維単独の紡績糸は、100℃～500℃での温度下での伸張率が 35 % であり、その複合系と木綿の紡績糸とを用いて製造した比較例 1 の交織織物の場合、実施例 1～6 より難燃性が劣り、M2 クラスである。

## 【0045】

以上のように、三酸化アンチモンを含有する含ハロゲン難燃繊維を主成分とした複合系とセルロース系繊維からなる交織織物においては、M1 クラスに分類される高難燃性の織物を得ることができることがわかる。

## 【0046】

## 【発明の効果】

本発明の難燃性交織織物は、フランスの NF P 92-503 燃焼試験のク

特 2 0 0 2 - 0 8 2 7 1 1

ラスM1に合格する高度な難燃性を有する交織織物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物を添加した含ハロゲン難燃繊維とセルロース系繊維とからなる交織織物の場合にも高度な難燃性を有し、フランスのNF P 92-503 燃焼試験のクラスM1に分類される織物を提供すること。

【解決手段】 アクリロニトリル30～70重量%、ハロゲン含有ビニル系単量体30～70%およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～10%よりなるアクリル系共重合体100重量部に、アンチモン化合物25～50部を含有させた組成物からなる含ハロゲン難燃繊維(a-1)と他の繊維(a-2)を複合して得られ、かつ、300mg/メートル番手17番手の荷重下、100℃～500℃の温度範囲での伸長率が5%未満である複合糸(A)30～70重量%と、セルロース系繊維糸(B)70～30重量%とを用いて交織してなる難燃性交織織物。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社